

RESIN COMPOSITION AND MULTILAYERED PACKAGING MATERIAL USING THE SAME

Publication number: JP2004002566

Publication date: 2004-01-08

Inventor: KIKUCHI ATSUSHI; KOMATSU IKUO; YAMADA TOSHIKI; KITANO YOSHIHIRO

Applicant: TOYO SEIKAN KAISHA LTD

Classification:

- International: B65D65/40; B29C45/16; B32B27/36; C08G81/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L101/00; B29K29/00; B29K67/00; B29K77/00; B29L9/00; B65D65/40; B29C45/16; B32B27/36; C08G81/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/00; B29C45/16; B32B27/36; B65D65/40; C08G81/00; C08K3/00; C08K5/00; B29K29/00; B29K67/00; B29K77/00; B29L9/00

- European:

Application number: JP20020160595 20020531

Priority number(s): JP20020160595 20020531

Report a data error here

Abstract of JP2004002566

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition capable of using for co-molding with resins such as a polyester resin and the like, having a stable melt viscosity, excellent moldability and productivity.

SOLUTION: The resin composition is characterized as follows: it can be used for co-molding, contains at least two resins having different chemical species and the ratio of its melt viscosity to that of the resin to be co-molded is in the range of 0.3-3.0.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2566

(P2004-2566A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 101/00	C08L 101/00	3E086
B29C 45/16	B29C 45/16	4F100
B32B 27/36	B32B 27/36	4F206
B65D 65/40	B65D 65/40 D	4J002
C08G 81/00	C08G 81/00	4J031
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-160595 (P2002-160595)
 (22) 出願日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(71) 出願人 000003768
 東洋製罐株式会社
 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
 (74) 代理人 100075177
 弁理士 小野 尚純
 (74) 代理人 100113217
 弁理士 奥貫 佐知子
 (72) 発明者 菊地 淳
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地
 4 東洋製罐グループ総合研究所内
 (72) 発明者 小松 威久男
 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地
 4 東洋製罐グループ総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びこれを用いた多層包装材料

(57) 【要約】

【課題】 ポリエステル樹脂等の樹脂との共成形に用いることができ、安定した溶融粘度を呈し、成形性及び生産性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 共成形に用いられる樹脂組成物であって、化学種の異なる2種以上の樹脂を含有すると共に、共成形する樹脂との溶融粘度の比が0.3～3.0の範囲にあることを特徴とする樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共成形に用いられる樹脂組成物であって、化学種の異なる 2 種以上の樹脂を含有すると共に、共成形する樹脂との溶融粘度の比が 0.3 ~ 3.0 の範囲にあることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 2 種以上の樹脂が反応し、反応物として含有されている請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 2 種以上の樹脂が、ポリアミド樹脂、ポリエン系重合体を含有する樹脂である請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記ポリエン系重合体がマレイン酸又はその無水物により変性されたものである請求項 3 に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 2 種以上の樹脂の 1 種が、エチレンービニルアルコール共重合体である請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 2 種以上の樹脂の 1 種が、ポリエステル樹脂である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

遷移金属触媒を含有する請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の樹脂組成物が酸素吸収性の中間層、ポリエステル樹脂を内外層と成るように共成形して成る多層包装材料。

【請求項 9】

逐次共射出成形により成形される請求項 8 記載の多層包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂組成物及びこれを用いた多層容器に関し、より詳細には、化学種の異なる 2 種以上の樹脂から成る樹脂組成物であっても、安定した溶融粘度を有し、ポリエステル樹脂等との共成形による成形性が改善された樹脂組成物、及びこの樹脂組成物から成る層を有する多層包装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、包装容器としては、金属缶、ガラスビン、各種プラスチック容器等が使用されているが、プラスチック容器は、軽量であり、耐衝撃性にもある程度優れているという利点を有しているが、容器壁を透過する酸素による内容物の変質やフレーバー低下が問題となっている。

【0003】

特に、金属缶やガラスビンでは容器壁を通しての酸素透過がゼロであり、容器内に残留する酸素のみが問題であるのに対して、プラスチック容器の場合には器壁を通しての酸素透過が無視し得ないオーダーで生じ、内容品の保存性の点で問題となっている。

【0004】

これを防止するために、プラスチック容器では容器壁を多層構造とし、その内の少なくとも一層として、エチレンービニルアルコール共重合体等の耐酸素透過性を有する樹脂を用いることが行われているが、多層プラスチック容器では、複数の樹脂の共押出や共射出といった技術が必要になる。

【0005】

一方、耐酸素透過性を有する樹脂として、本発明者等の提案にかかる特開平 1-2783

10

20

30

40

50

44号公報には、20℃及び0%RHでの酸素透過係数が $10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Sec} / \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 以下で且つ20℃及び100%RHでの水分吸着量が0.5%以上であるガスバリア性熱可塑性樹脂に遷移金属の有機金属錯体を配合した樹脂組成物を中間層とし、該中間層の両側に耐湿性熱可塑性樹脂の層を設けた積層構造物から成るプラスチック多層容器が記載されている。

【0006】

また、特表平-500864号公報には、ポリマーから成り酸素捕集特性を有する組成物又は該組成物の層を含有する包装用障壁において、組成物が酸化可能な有機成分の金属触媒酸化により酸素を捕集することを特徴とする包装用障壁が記載されており、酸化可能な有機成分としては、ポリアミド、特にキシリレン基含有ポリアミドが使用されることも記載

10

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したようなガスバリア性熱可塑性樹脂基材或いは酸素捕集特性ポリマー基材自体が分解する機能性樹脂は、分解性が高い故に成形中に分子量が低下し、その結果熔融粘度が低下すると共に、成形性が悪化する傾向がある。

そこで、酸化分解性を有する樹脂を非分解性の基材樹脂に混合することが考えられるが、高分子/高分子混合系においては、一般に異なる化学種の樹脂は分子分散せず、いわゆる海-島構造を形成する。この島の大きさは、ミクロンオーダーになることが多く、2種の樹脂の熔融粘度に大きな差がある場合、一定ひずみ速度における熔融粘度の時間依存性が大きくばらついたり、或いは熔融粘度そのものが大きく低下し、このため、他の基材樹脂との共成形性、特に、共射出成形性に劣る。

20

かかる機能性樹脂組成物のこのような熔融粘度の低下及び不安定を防止するためには、固相重合により粘度の上昇を図ることが必要になるか、或いは非常に狭い成形条件で成形する必要がある、何れにしても生産性に劣るようになる。

【0008】

従って本発明の目的は、ポリエステル樹脂等の樹脂との共成形に用いることができ、安定した熔融粘度を呈し、成形性及び生産性に優れた樹脂組成物を提供することにある。また本発明の他の目的は、係る樹脂組成物から成る層を備えた多層包装材料を提供することにある。

30

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、共成形に用いられる樹脂組成物であって、化学種の異なる2種以上の樹脂を含有すると共に、共成形する樹脂との熔融粘度の比が0.3～3.0の範囲にあることを特徴とする樹脂組成物が提供される。

本発明の樹脂組成物においては、

1. 2種以上の樹脂が反応し、反応物として含有されていること、
2. 2種以上の樹脂が、ポリアミド、ポリエン系重合体を含有する樹脂であること、
3. ポリエン系重合体がマレイン酸又はその無水物により変性されたものであること、
4. 2種以上の樹脂の1種が、エチレン-ビニルアルコール共重合体であること、
5. 2種以上の樹脂の1種が、ポリエステル樹脂であること
6. 遷移金属触媒を含有すること

40

が好ましい。

本発明によればまた、上記樹脂組成物を中間層、ポリエステル樹脂を内外層となるように共射出成形、共押出成形等の共成形により成形してなる多層包装材料が提供される。この多層包装材料は逐次射出成形で成形されていることが好ましい。

【0010】

【発明の実施形態】

本発明の樹脂組成物においては、化学種の異なる2種以上の樹脂を含有すると共に、共成形する樹脂との熔融粘度の比が0.3～3.0にあることが重要な特徴である。

前述したように、機能付与のため化学的に異なる性質を有する2種以上の樹脂を用いた樹

50

脂組成物では、溶融粘度の低下や、またその値が不安定になる。このため共成形する他の樹脂との溶融粘度のマッチングが悪く、共射出成形等の共成形に付すると機能性樹脂層の位置を好適に制御できず、満足する成形性を得ることができない。

【0011】

本発明においては、このような化学種の異なる2種以上の樹脂からなる樹脂組成物において、共成形に用いる他の樹脂との溶融粘度の比を0.3~3.0の範囲、特に0.5~2.0の範囲となるように、樹脂組成物の溶融粘度を制御して成形性を改良し、これにより得られる多層包装材料が優れた性能を有すると共に、美観を向上させることも可能になるのである。

【0012】

図1は、ポリアミド樹脂を基材とし、これにポリエーテル系重合体と遷移金属系触媒を配合した2種類の酸素吸収性樹脂組成物A（後述する実施例1）及びB（比較例1）の溶融粘度（ η ）、及びポリエステル樹脂の溶融粘度（ η_{PET} ）を示すものであり、図2は、これらの樹脂組成物とポリエステル樹脂との溶融粘度の比（ η/η_{PET} ）を示す図である。この図1及び図2に示す具体例について、それぞれの樹脂組成物を中間層、ポリエステル樹脂を内外層として共射出成形によりフリフォームを成形した場合、後述する実施例の結果から明らかなように、ポリエステル樹脂の溶融粘度とほぼ同様の溶融粘度を有し（図1参照）、図2に示すように、その比（ η/η_{PET} ）が0.3~3.0の範囲にある樹脂組成物Aから成る中間層はフリフォームのいずれの部位においても均一に形成されているのに対して、ポリエステル樹脂の溶融粘度との比が0.3~3.0の範囲にない樹脂組成物Bから成る中間層は、フリフォーム全体に均一に形成されていないため、容器の酸素吸収性が損なわれていることがわかる。

【0013】

本発明において、化学種の異なる2種以上の樹脂からなる樹脂組成物としては、樹脂組成物が備えるべき機能によって種々の組み合わせを選択することができ、例えば、後述する酸素吸収性を有する樹脂組成物においては、ポリアミド樹脂、ポリエーテル系重合体等の組み合わせを例示でき、基材となる樹脂、酸素吸収性能等の機能性を付与すべく配合される樹脂等の少なくとも2種から成る。

基材となる樹脂としては、溶融押出可能な樹脂であれば使用することができ、特に酸素バリア性を有する熱可塑性樹脂であることが好ましい。このような要求を満足するものとして、ポリアミド樹脂、特にキシリレン基含有ポリアミドや、共重合ポリエステル等の酸素バリア性ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、エチレンービニルアルコール共重合体等、或いはポリグリコール酸等を挙げることができる。

これらの中でも特に、キシリレンジアミンを主体とするジアミン成分とジカルボン酸成分とから誘導されたポリアミドは酸素バリア性の点で好ましい。

【0014】

本発明の樹脂組成物において、上記基材樹脂と異なる化学種で、酸素吸収性を付与すべく配合される樹脂としては、ポリエーテル類から誘導された重合体から成ることが好ましく、酸乃至酸無水物変性、水酸基、アミノ基、エポキシ基変性のポリエーテル系重合体、特に酸乃至酸無水物変性のポリエーテル系重合体であることが好ましい。

ポリエーテル類から誘導された重合体は、重合体中の主鎖或いは側鎖中に二重結合を有している。S_Mi_Tの理論によると、二重結合に隣接する炭素原子は著しく活性化されやすく、水素ガスを容易に放出するとされている。

ポリエーテルから誘導される重合体では、重合体中の炭素-炭素二重結合に隣接する炭素原子の位置で水素原子の引き抜きが容易に行われ、これによりラジカルが発生すると考えられる。このポリエーテルから誘導される重合体と遷移金属触媒とを含有する組成物での酸素吸収は、当然のことながら、このポリエーテル系重合体の酸化を経由して行われるものであり、この酸化は、▲1▼遷移金属触媒による二重結合隣接炭素原子からの水素原子の引き抜きによるラジカルの発生、▲2▼このラジカルへの酸素分子の付加によるパーオキシラジカルの発生、▲3▼パーオキシラジカルによる水素原子の引き抜きの各素反応を通して生じる

と信じられる。

【0015】

加えて、酸変性ポリエン重合体を前記熱可塑性樹脂等に配合すると、熱可塑性樹脂マトリックスに対する酸変性ポリエン系重合体の分散性が向上し、樹脂組成物の加工性が向上するというきわめて好都合の作用が達成される。

すなわち、未変性のポリエン系重合体の場合、単に機械的な混練でポリエン系重合体を分散させるため、分散性が不良であり、また分散の程度も不均一のものとなり易いという傾向があり、このため、溶融粘度の不安定化及び低下により樹脂組成物の加工性が低下するのを免れない。

これに対して、酸変性ポリエン系重合体では、前述した官能基の存在により、基材樹脂となる熱可塑性樹脂に対する親和性が大であり、ポリアミド樹脂等の熱可塑性樹脂に対する相溶性に優れている。このため、酸変性ポリエン系重合体の熱可塑性樹脂マトリックスにおけるドメイン径が小さくなり、酸変性ポリエン系重合体の分散性が向上して、樹脂組成物の溶融粘度が安定化するため、共成形における加工性に優れているという利点が達成されるものである。

【0016】

本発明の樹脂組成物においては、前述した化学種の異なる2種以上の樹脂が、反応し、反応物の形で含有されていることが特に好ましく、これにより樹脂組成物の相溶化及び溶融粘度の安定化が向上し、また、溶融粘度の上昇も可能となる。この反応は、特に高変性物を用いた場合に顕著である。

【0017】

例えば、キシリレン基含有ポリアミド樹脂とマレイン酸変性ポリブタジエンから成る樹脂組成物においては、前者の末端アミノ基と後者の分子鎖上にあるマレイン酸が反応して、アミド結合或いはイミド結合が生成する。反応の結果物である共重合体により、両者の相溶性は向上し、上述した変性ポリエン系重合体の相溶性の向上と相まって、溶融粘度の安定化を図ることが可能になるのである。

【0018】

また、このような変性ポリエン系重合体の配合及び反応により、樹脂組成物中には、枝分かれ共重合体が生成し、この枝分かれ共重合体の存在によって溶融粘度が上昇していると考えられる。

この枝分かれ共重合体は、基材分子上の官能基の位置と数及び変性ポリエン系重合体分子上の変性基の位置と数により、ブロック状、グラフト状、ランダム状枝分かれ型、星型の構造を呈する。溶融粘度は、枝の長さが長い程、そして、枝の数が多い程高くなる。また、上記構造中では、星型構造が最も増粘効果が高い。

すなわち、溶融粘度(η)と重合度(N)の関係は線状重合体においては、

$$\eta_{\text{linear}} \sim N^3$$

であるのに対し、星型枝分かれ重合体においては、

$$\eta_{\text{star}} \sim e \times P N$$

であり、例えば重合度を100とすると、

$$\eta_{\text{star}} / \eta_{\text{linear}} = 2.7 \times 10^3$$

となり、微量の枝分かれ樹脂の存在によっても、樹脂組成物の粘度が支配されるのである。

【0019】

樹脂組成物中に枝分かれ成分が存在するか否かは、下記式(1)により明らかになる。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_k [\eta]^2 c \quad (1)$$

式中、 η_{sp} は比粘度、 $[\eta]$ は固有粘度、 c は重量濃度、 k_k はハギンス定数をそれぞれ表す。

すなわち、上記式(1)において、ハギンス定数 k_k が大きいと分岐構造を有していることが知られており、図3は、キシリレン基含有ポリアミド樹脂、マレイン酸変性ポリブタジエン、ネオデカン酸コバルトからなる樹脂組成物A(実施例1)、及びキシリレン基含

10

20

30

40

50

有ポリアミド樹脂、マレイン酸、ポリブタジエン、ネオデカン酸コバルトからなる樹脂組成物G（比較例7）の2種の樹脂組成物についての上記式（1）の関係を示す図である。この図3からこれらの樹脂組成物のハギンス定数が求められる。これによると、マレイン酸変性ポリブタジエンが配合された樹脂組成物A（ $k_h : 0.37$ ）においては、マレイン酸とポリブタジエンの混合溶液を配合した樹脂組成物G（ $k_h : 0.30$ ）よりも高いハギンス定数が得られ、樹脂組成物Aにおいては、前述した反応が行われた結果、枝分かれ成分が生成され、このため溶融粘度特性が向上していることがわかる。

尚、上記ハギンス定数 k_h は、ベレットの比粘度を濃度を除した値の濃度依存性から求め、溶媒は、フェノール/テトラクロロエタン=60/40（重量比）の混合溶媒、測定温度は30℃とした。

【0020】

本発明の樹脂組成物において、化学種の異なる2種以上の樹脂のうちの1種として用いられる樹脂の中で最も好適なものとしては、ポリアミド樹脂を挙げることができる。

ポリアミド樹脂としては、（a）ジカルボン酸成分とジアミン成分とから誘導された脂肪族、脂環族或いは半芳香族ポリアミド、（b）アミノカルボン酸或いはそのラクタムから誘導されたポリアミド、或いはこれらのコポリアミド或いはこれらのブレンド物が挙げられる。

ジカルボン酸成分としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数4乃至15の脂肪族ジカルボン酸やテレフタル酸やイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

また、ジアミン成分としては、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の炭素数4~25、特に6~18の直鎖状又は分岐鎖状アルキレンジアミンや、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルシクロヘキシルメタン、特にビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、1, 3-ビス（アミノシクロヘキシル）メタン、1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン等の脂環族ジアミン、m-キシリレンジアミン及び/又はp-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミンが挙げられる。

アミノカルボン酸成分としては、脂肪族アミノカルボン酸、例えばω-アミノカプロン酸、ω-アミノオクタン酸、ω-アミノウンデカン酸、ω-アミノドデカン酸や、例えばパラ-アミノメチル安息香酸、パラ-アミノフェニル酢酸等の芳香族アミノカルボン酸等を挙げることができる。

【0021】

本発明の目的には、これらのポリアミドの内でもキシリレン基含有ポリアミドが好ましく、具体的には、ポリメタキシリレンアジバミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド、ポリパラキシリレンビメラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド等の単独重合体、及びメタキシリレン/パラキシリレンアジバミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンビメラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンセバカミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体等の共重合体、或いはこれらの単独重合体または共重合体の成分とヘキサメチレンジアミンの如き脂肪族ジアミン、ビヘラジンの如き脂環式ジアミン、パラ-ビス（2-アミノエチル）ベンゼンの如き芳香族ジアミン、テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸、ε-カプロラクタムの如きラクタム、γ-アミノヘブタン酸の如きω-アミノカルボン酸、パラ-アミノメチル安息香酸の如き芳香族アミノカルボン酸等を共重合した共重合体が挙げられるが、m-キシリレンジアミン及び/又はp-キシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分と、脂肪族ジカルボン酸及び/又は芳香族ジカルボン酸とから得られるポリアミドが特に好適に用いられることができる。

これらのキシリレン基含有ポリアミドでは、他のポリアミド樹脂に比して酸素バリア性に優れており、本発明の目的に好ましいものである。

【0022】

本発明では、ポリアミド樹脂が末端アミノ基濃度が $40 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ 以上、一層好適には末端アミノ基濃度が $50 \text{ eq} / 10^6 \text{ g}$ を超えるポリアミド樹脂であることが、ポリアミド樹脂の酸化劣化を抑制する点で好ましい。

ポリアミド樹脂の酸化劣化、つまり酸素吸収と、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度とは密接な関係がある。即ち、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が上述した比較的高い範囲にある場合には、酸素吸収速度は殆どゼロかゼロに近い値に抑制されるのに対して、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が上記範囲を下回るようになると、ポリアミド樹脂の酸素吸収速度が増大する傾向がある。

上記範囲のポリアミド樹脂と酸化性重合体との組合せを用いることにより、熱可塑性樹脂基材の酸化劣化を抑制しつつ、酸化性重合体による酸素吸収を選択的に行わせることが可能となるので好ましい。

末端アミノ基濃度が前記範囲内にあるポリアミド樹脂は、市販のポリアミド樹脂の中から選択して用いることができる。

これらのポリアミド樹脂は、容器の機械的特性及び加工の容易さから、98%硫酸中、 $1.0 \text{ g} / \text{dl}$ の濃度及び20℃の温度で測定した相対粘度(η_{rel})が1.3乃至4.2、特に1.5乃至3.8の範囲内にあることが望ましい。

【0023】

上記ポリアミド樹脂と同様に基材樹脂と成り、上述したポリアミド樹脂に代えて或いは同時に使用できる他の樹脂としては、以下のものを挙げることができる。

例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)やガスバリア性ポリエステルを用いることもできる。ガスバリア性ポリエステルの1種(以下、BPRと記すこともある。)は、重合体鎖中に、テレフタル酸成分(T)とイソフタル酸成分(I)とを、

T : I = 95 : 5 乃至 5 : 95

特に 75 : 25 乃至 25 : 75

のモル比で含有し且つエチレングリコール成分(E)とビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン成分(BHEB)とを、

E : BHEB = 99.999 : 0.001 乃至 2.0 : 98.0

特に 99.95 : 0.05 乃至 40 : 60

のモル比で含有する。BHEBとしては、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンが好ましい。

このポリエステル(BPR)は、少なくともフィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般にフェノールとテトラクロルエタンとの50 : 50の重量比の混合溶媒中、30℃の温度で測定して、0.3乃至2.8 dl / g 、特に0.4乃至1.8 dl / g の固有粘度 $[\eta]$ を有することが望ましい。

【0024】

また上記以外にも、酸素バリア性に優れたものとして、エチレンービニルアルコール共重合体(EVOH)を挙げることができる。例えば、エチレン含有量が20乃至60モル%、特に25乃至50モル%であるエチレンー酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が96モル%以上、特に99モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。このエチレンビニルアルコール共重合体ケン化物は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、フェノール : 水の重量比で85 : 15の混合溶媒中30℃で測定して0.01 dl / g 以上、特に0.05 dl / g 以上の粘度を有することが望ましい。

更に、オレフィン樹脂等も使用でき、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)或いはこれらのブレンド物等を用いることができる。

【0025】

本発明の樹脂組成物において化学種の異なる2種以上の樹脂の他の1種としては、ポリエーから誘導される重合体を用いることが特に好ましく、このポリエー系重合体を配合することにより樹脂組成物に酸素吸収性を付与することが可能となる。

かかるポリエンとしては、炭素原子数4～20のポリエン、鎖状乃至環状の共役乃至非共役ポリエンから誘導された単位を含む樹脂が好適に使用される。これらの単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン等の共役ジエン；1，4-ヘキサジエン、3-メチル-1，4-ヘキサジエン、4-メチル-1，4-ヘキサジエン、5-メチル-1，4-ヘキサジエン、4，5-ジメチル-1，4-ヘキサジエン、7-メチル-1，6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロピル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；2，3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロピル-2，2-ノルボルナジエン等のトリエン、クロロアレンなどが挙げられる。

【0026】

これらのポリエンは、単独で或いは2種以上の組合せで、或いは他の単量体との組合せで単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体などの形に組み込まれる。

ポリエンと組み合わせで用いられる単量体としては、炭素原子数2～20の α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンが挙げられ、他にスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどの単量体も使用可能である。

【0027】

ポリエン系重合体としては、具体的には、ポリブタジエン(BR)、ポリイソプレン(IR)、アチルゴム(IIR)、天然ゴム、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、クロロアレンゴム(CR)、エチレン-プロピレンジエンゴム(EPDM)等を挙げることができるが、これらの例に限定されない。

【0028】

重合体中における炭素-炭素二重結合は、特に限定されず、ビニレン基の形で主鎖中に存在しても、またビニル基の形で側鎖に存在していてもよい。

これらのポリエン系重合体は、カルボキシル基、カルボン酸無水物基、水酸基が導入されていることが好ましい。これらの官能基を導入するのに用いられる単量体としては、上記の官能基を有するエチレン系不飽和単量体が挙げられる。

【0029】

これらの単量体としては、不飽和カルボン酸またはこれらの誘導体を用いるのが望ましく、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸等の α ， β -不飽和カルボン酸、ビシクロ〔2，2，1〕ヘプト-2-エン-5，6-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の α ， β 不飽和カルボン酸無水物、ビシクロ〔2，2，1〕ヘプト-2-エン-5，6-ジカルボン酸無水物等の不飽和カルボン酸の無水物が挙げられる。

最も好適には、マレイン酸または無水マレイン酸により変性されていることが好ましい。

【0030】

ポリエン系重合体の変性は、炭素-炭素二重結合を有する樹脂をベースポリマーとし、このベースポリマーに不飽和カルボン酸またはその誘導体をそれ自体公知の手段でグラフト共重合させることにより製造されるが、前述したポリエンと不飽和カルボン酸またはその誘導体とをランダム共重合させることによっても製造することができる。

【0031】

本発明の目的に特に好適な変性ポリエン系重合体は、不飽和カルボン酸乃至その誘導体を、0.01乃至10重量%の量で含有していることが好ましい。

10

20

30

40

50

不飽和カルボン酸乃至その誘導体の含有量が上記の範囲にあると、変性ポリエン系重合体の基材樹脂への分散が良好となり、相溶性に優れると共に、酸素の吸収も円滑に行われる。

また、末端に水酸基、アミノ基、エポキシ基を有する変性ポリエン系重合体も良好に使用することができる。

【0032】

本発明に用いるポリエン系重合体は、40℃における粘度が1乃至200Pa・Sの範囲にあることが酸素吸収性樹脂組成物の加工性の点で好ましい。

【0033】

本発明の樹脂組成物においては、上記基材樹脂及びポリエン系重合体から成る場合には、遷移金属触媒を配合することが好ましい。遷移金属触媒としては、鉄、コバルト、ニッケル等の周期律表第VIII族金属成分が好ましいが、他に銅、銀等の第I族金属：錫、チタン、ジルコニウム等の第IV族金属、バナジウムの第V族、クロム等VI族、マンガン等のVII族の金属成分を挙げることができる。これらの金属成分の内でもコバルト成分は、酸素吸収速度が大きく、本発明の目的に特に適したものである。

【0034】

遷移金属触媒は、上記遷移金属の低価数の無機酸塩或いは有機酸塩或いは錯塩の形で一般に使用される。

無機酸塩としては、塩化物などのハライド、硫酸塩等のイオウのオキシ酸塩、硝酸塩などの窒素のオキシ酸塩、リン酸塩などのリンオキシ酸塩、ケイ酸塩等が挙げられる。

一方有機酸塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩などが挙げられるが、カルボン酸塩が本発明の目的に好適であり、その具体例としては、酢酸、プロピオン酸、イソプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキン酸、リンデル酸、ツズ酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、ギ酸、シュウ酸、スルファミン酸、ナフテン酸等の遷移金属塩が挙げられる。

一方、遷移金属の錯体としては、 β -ジケトンまたは β -ケト酸エステルとの錯体を使用され、 β -ジケトンまたは β -ケト酸エステルとしては、例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、1,3-シクロヘキサジオン、メチレンビス-1,3-シクロヘキサジオン、2-ベンジル-1,3-シクロヘキサジオン、アセチルテトラロン、バルミトイルテトラロン、ステアロイルテトラロン、ベンゾイルテトラロン、2-アセチルシクロヘキサノン、2-ベンゾイルシクロヘキサノン、2-アセチル-1,3-シクロヘキサジオン、ベンゾイル- β -クロルベンゾイルメタン、ビス(4-メチルベンゾイル)メタン、ビス(2-ヒドロキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセトン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン、バルミトイルベンゾイルメタン、ラウロイルベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、ビス(4-クロルベンゾイル)メタン、ビス(メチレン-3,4-ジオキシベンゾイル)メタン、ベンゾイルアセチルフェニルメタン、ステアロイル(4-メトキシベンゾイル)メタン、ブタノイルアセトン、ジステアロイルメタン、アセチルアセトン、ステアロイルアセトン、ビス(シクロヘキサノイル)-メタン及びジヒパロイルメタン等を用いることができる。

【0035】

本発明の樹脂組成物においては、変性ポリエン系重合体等の酸化性重合体が0.01乃至10重量%、特に1.0乃至7重量%の量で含有されていることが好ましい。

また、この樹脂組成物においては、遷移金属触媒が樹脂組成物中に、金属量換算で少なくとも300PPm、具体的にはコバルトでは31.0乃至800PPmの量で含有されていることが好ましい。

【0036】

ポリアミド樹脂等の基材樹脂に変性ポリエン系重合体及び遷移金属触媒を配合するには、

種々の手段を用いることができる。この配合には、格別の順序はなく、任意の順序でブレンドを行ってよい。

例えば、変性ポリエン系重合体をポリアミド樹脂に乾式ブレンド或いはメルトブレンドすることにより、両者のブレンド物を容易に調製することができる。一方、遷移金属触媒はポリアミド樹脂や変性ポリエン系重合体に比して少量であるので、ブレンドを均質に行うために、一般に遷移金属触媒を有機溶媒に溶解し、この溶液と粉末或いは粒状の基材樹脂及び変性ポリエン系重合体とを混合し、必要によりこの混合物を不活性雰囲気下に乾燥するのがよい。

【0037】

遷移金属触媒を溶解させる溶媒としては、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒を用いることができ、一般に遷移金属触媒の濃度が5乃至90重量%となるような濃度で用いるのがよい。

【0038】

基材樹脂、ポリエン系重合体及び遷移金属触媒の混合、及びその後の保存は、組成物の前段階での酸化が生じないように、非酸化性雰囲気中で行うのがよい。この目的に減圧下或いは窒素気流中での混合或いは乾燥が好ましい。

この混合及び乾燥は、ペント式或いは乾燥機付の押出機や射出機を用いて、成形工程の前段階で行うことができる。

また、遷移金属触媒を比較的高い濃度で含有する基材樹脂及び／または酸化性重合体のマスターバッチを調製し、このマスターバッチを未配合の基材と乾式ブレンドして、本発明の酸素吸収性樹脂組成物を調製することもできる。

尚、本発明でポリアミド樹脂を用いる場合には、一般的な乾燥条件である120乃至180℃の温度で、0.5乃至2mmHgの減圧下2乃至6時間乾燥して後述する成形に用いるのがよい。

【0039】

本発明の樹脂組成物から成る層を形成する際、一般に必要なではないが、所望によりそれ自体公知の活性化剤を配合することができる。活性化剤の適当な例は、これに限定されないが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールアルコール共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、各種アイオノマー等の水酸基及び／またはカルボキシル基含有重合体である。

これらの水酸基及び／またはカルボキシル基含有重合体は、基材樹脂100重量部当たり80重量部以下、特に0.01乃至10重量部の量で配合することができる。

この層には、充填剤、着色剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、金属セッケンやワックス等の滑剤、改質用樹脂乃至ゴム、等の公知の樹脂配合剤を、それ自体公知の処方に従って配合できる。

例えば、滑剤を配合することにより、スクリーへの樹脂の食い込みが改善される。滑剤としては、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等の金属石ケン、流動、天然または合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス等の炭化水素系のもの、ステアリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸系のもの、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸モノアミド系またはビスアミド系のもの、アチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等のエステル系のもの、セチルアルコール、ステアリルアルコール等のアルコール系のもの、およびそれらの混合系が一般に用いられる。滑剤の添加量は、基材となる樹脂基準で50乃至1000PPmの範囲が適当である。

【0040】

〔多層包装材料〕

本発明では、上記樹脂組成物から成る層の少なくとも1層を他の樹脂層の少なくとも1層

10

20

30

40

50

と組み合わせて、カップ、トレイ、ボトル、チューブ容器、容器成形用のフリフォーム等の形の多層包装材料とする。

一般に、本発明の樹脂組成物から成る酸素吸収層等の機能性を付与する層は、容器などの外表面に露出しないように容器などの外表面よりも内側に設けるのが好ましく、また内容物との直接的な接触を避ける目的で、容器などの内表面より外側に設けるのが好ましい。かくして、多層容器の少なくとも1個の中間層として、酸素吸収層を設けるのが望ましい。

【0041】

多層構成の容器の場合、本発明の樹脂組成物から成る層と組み合わせる他の樹脂層としては、オレフィン系樹脂や熱可塑性ポリエステル樹脂などの耐湿性樹脂、バリア性樹脂等が挙げられる。

10

【0042】

積層構造の適当な例は、本発明の樹脂組成物から成る層をOARとして表して、次の通りである。また、どちらの層を内面側にするかは、目的によって自由に選択することができる。

二層構造：PET/OAR、PE/OAR、PP/OAR、

三層構造：PE/OAR/PET、PET/OAR/PET、PE/OAR/PP、EVOH/OAR/PET、PE/OAR/COC、

四層構造：PE/PET/OAR/PET、PE/OAR/EVOH/PET、PET/OAR/EVOH/PET、PE/OAR/EVOH/COC、

20

五層構造：PET/OAR/PET/OAR/PET、PE/PET/OAR/EVOH/PET、PET/OAR/EVOH/COC/PET、PET/OAR/PET/COC/PET、PE/OAR/EVOH/COC/PET、

六層構造：PET/OAR/PET/OAR/EVOH/PET、PE/PET/OAR/COC/EVOH/PET、PET/OAR/EVOH/PET/COC/PET、

七層構造：PET/OAR/COC/PET/EVOH/OAR/PET、

などである。

【0043】

上記積層体の製造に当たって、各樹脂層間に必要により接着剤樹脂を介在させることもできる。

30

このような接着剤樹脂としては、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸エステル等に基づくカルボニル(—CO—)基を主鎖又は側鎖に、1乃至700ミリイクイバレント(meq)/100g樹脂、特に10乃至500meq/100g樹脂の濃度で含有する熱可塑性樹脂が挙げられる。接着剤樹脂の適当な例は、エチレン-アクリル酸共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、アクリル酸グラフトポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、共重合ポリエステル、共重合熱可塑性等の1種又は2種以上の組合せである。これらの樹脂は、同時共押出成形による積層に有用である。

【0044】

本発明の多層包装材料において、本発明の樹脂組成物から成る層の厚みは、特に制限はないが、一般に酸素吸収性能を有する層の場合には、1乃至100 μ m、特に5乃至50 μ mの範囲にあるのが好ましい。即ち、酸素吸収層の厚みがある範囲よりも薄くなると酸素吸収性能が劣り、またある範囲よりも厚くなっても酸素吸収性の点では格別の利点がなく、樹脂量が増大するなど経済性の点、材料の可塑性や柔軟性が低下するなどの容器特性の点では不利となるからである。

40

【0045】

本発明の多層包装材料において、全体の厚みは、用途によっても相違するが、一般に30乃至7000 μ m、特に50乃至5000 μ mのあるのがよく、一方酸素吸収性中間層の厚みは、全体の厚みの0.5乃至95%、特に1乃至50%の厚みとするのが適当である。

50

【0046】

本発明の樹脂組成物は熔融粘度が安定しているため、他の樹脂との共成形に好適に使用でき、従来公知の共成形方法により、本発明の樹脂組成物から成る層を有する多層包装材料が製造可能である。

共押出成形法による場合には、樹脂の種類に応じた数の押出機を用いて、多層多重ダイを用いる以外は通常の押出成形と同様、前記樹脂組成物を押出機で熔融混練した後、Ｔーダイ、サーキュラーダイ（リングダイ）等を通して所定の形状に押出すことにより行われる。

また、共射出成形法による場合には、樹脂の種類に応じた数の射出成形機を用いて、同時共射出法や逐次共射出法により多層射出成形体を製造することができる。特に本発明の樹脂組成物は、熔融粘度特性に優れ、積層される他の樹脂と近似する熔融粘度を有しているため成形性に優れ、逐次共射出成形で均一な多層構造を形成でき、美観に優れた容器を成形できる。

更に、共圧縮成形法による場合には、樹脂の種類に応じた数の押し機を用いて、一定の熔融樹脂塊に押し出し、これを金型で圧縮成形することにより行われる。

【0047】

本発明の多層包装材料は、酸素による内容物の香味低下を防止しうる容器として有用である。

充填できる内容物としては、飲料ではビール、ワイン、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク、緑茶、ウーロン茶等、食品では果物、ナッツ、野菜、肉製品、幼児食品、コーヒー、ジャム、マヨネーズ、ケチャップ、食用油、ドレッシング、ソース類、佃煮類、乳製品等、その他では医薬品、化粧品、ガソリン等、酸素存在下で劣化を起こしやすい内容品などが挙げられるが、これらの例に限定されない。

【0048】

【実施例】

【評価】

【熔融粘度】

キャピログラフ（東洋精機（株）製）を用いて、ポリエチレンテレフタレート（RT548CTHP：日本ユニベツト（株）製、IV公称値：0.75）および各種バリアー材ベレットの熔融粘度を測定した。キャピラリーL/D=10/1（mm）、シリンダー温度は265℃とし、ひずみ速度100～6000sec⁻¹の範囲内で測定を行ない、各種バリアー材とポリエチレンテレフタレート（RT548CTHP：日本ユニベツト（株）製、IV公称値：0.75）との熔融粘度比 η/η_{PET} を求めた。

【0049】

【酸素吸収能力の確認】

ベレットから20μmに製膜したフィルムをハイレトフレックス（HR78-84W 東洋製（株）製、ポリプロピレン／スチール箔／ポリプロピレン積層容器）に取った後、アルミ入りフィルムで封をし、22℃-60%RHにて7日保管した。次いで容器内酸素濃度をガスクロマトグラフィー（GC-8AIT：島津製作所（株）製、検出器：TCD（100℃）、カラム：モレキュラーシーブ5A（60℃）、キャリアーガス：アルゴン）にて測定し、単位面積あたりの酸素吸収量を算出して酸素吸収能力の有無を確認した。

【0050】

【逐次射出成形性の確認】

内外層PET用射出機（A）、中間層PET用射出機（B）、バリアー層用射出機（C）の3台の射出機を備えた共射出成形機を用い、A、Bには150℃-4h乾燥処理を行ったポリエチレンテレフタレート（RT548CTHP：日本ユニベツト（株）製、IV公称値：0.75）、Cにはバリアー材ベレットを供給して、内外層および中間層がPET層、それらの間が樹脂組成物層である2種5層の多層フリフォームを逐次射出成形した。フリフォーム重量は32g、そのうち樹脂組成物層は3重量%とした。得られたフリフォー

10

20

30

40

50

ームのバリヤー層先端の直線性およびフリフォーム高さ方向の分布から成形性を確認した。

【0051】

(実施例1)

二軸押出機(TEM-35東芝機械(株)製)を用い、防湿包装開封直後の末端アミノ基濃度が $87 \pm 9 / 10^6$ であるポリメタキシリレンアジバミド樹脂(T-600:東洋紡績(株)製)を基材とし、液状マレイン酸変性ポリブタジエン(BN1015:日本曹達(株)製)を樹脂組成物に対し5重量%、ネオデカン酸コバルト(DICNATE5000:大日本インキ化学工業(株)製)を金属換算で350PPm含有する樹脂組成物を混練、ペレタイズした。

10

そして、段落

【0019】で上述したようにこのペレットのハギンス定数 k_h 、熔融粘度を測定し、酸素吸収能力の有無、成形性の確認を行った。

【0052】

(実施例2)

ポリメタキシリレンジアミンの代わりに、ポリエチレンテレフタレート(RT560CA:日本ユニベツト(株)製、IV公称値:1.00)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順にてペレタイズ、成形、評価を行った。

【0053】

(実施例3)

ポリメタキシリレンジアミンの代わりに、エチレン-ビニルアルコール共重合体(:クラレ(株)製)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順にて混練、ペレタイズ、成形、評価を行った。

20

【0054】

(実施例4)

マレイン酸変性ポリブタジエンのかわりに、両末端水酸基変性ポリブタジエン(R-15HT:出光石油化学(株)製)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順にて混練、ペレタイズ、成形、評価を行った。

【0055】

(実施例5)

マレイン酸変性ポリブタジエンのかわりに、両末端カルボキシル基変性ポリブタジエン(C-1000:日本曹達(株)製)を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順にて混練、ペレタイズ、成形、評価を行った。

30

【0056】

(比較例1)

液状マレイン酸変性ポリブタジエンのかわりに未変性ポリブタジエン(B-2000:日本石油化学(株)製)をもちいた以外は、実施例1と同様の手順にて混練、ペレタイズ、成形、評価を行った。

【0057】

(比較例2)

二軸押出機(TEM-35東芝機械(株)製)を用い、防湿包装開封直後の末端アミノ基濃度が $87 \pm 9 / 10^6$ であるポリメタキシリレンアジバミド樹脂(T-600:東洋紡績(株)製)に、ネオデカン酸コバルト(DICNATE5000:大日本インキ化学工業(株)製)が金属換算で350PPm含有する樹脂組成物を混練、ペレタイズし、成形、評価を行った。

40

【0058】

(比較例3)

二軸押出機(TEM-35東芝機械(株)製)を用い、防湿包装開封直後の末端アミノ基濃度が $27 \pm 9 / 10^6$ であるポリメタキシリレンアジバミド樹脂(6007:三菱ガス化学(株)製)に、ネオデカン酸コバルト(DICNATE5000:大日本インキ

50

化学工業（株）製）が金属換算で350 P P m含有する樹脂組成物を混練、ペレタイズし、成形、評価を行った。

【0059】

（比較例4）

相対粘度公称値が2.7であるポリメタキシリレンアジバミド樹脂（6007：三菱ガス化学（株）製）の成形、評価を行った。

【0060】

（比較例5）

相対粘度公称値が3.5であるポリメタキシリレンアジバミド樹脂（6121：三菱ガス化学（株）製）の成形、評価を行った。

【0061】

（比較例6）

相対粘度公称値が2.1であるポリメタキシリレンアジバミド樹脂（T-600：東洋紡績（株）製）成形、評価を行った。

【0062】

（比較例7）

ポリメタキシリレンアジバミド樹脂（T-600：東洋紡績（株）製）を三角フラスコに取り、粘度測定用混合溶媒に溶解（120℃-20分）した後、未変性ポリブタジエン（B-2000：日本石油化学（株）製）、無水マレイン酸（キシダ化学（株）製）、ネオデカン酸コバルト（DICNATE 5000：大日本インキ化学工業（株）製）を上記溶液に室温にて溶解した。

そして、段落

【0019】で上述したように実施例1と同様にハギンス定数K_hを求めた。組成は、ポリメタキシリレンアジバミド：未変性ポリブタジエン：無水マレイン酸=9：4.825：0.175（重量）とし、ネオデカン酸コバルトは金属換算で350 P P mとした。

【0063】

上記した実施例及び比較例に関し、評価した結果を表1に示す。

【0064】

【表1】

10

20

	溶融粘度比	酸素吸収能力の有無	逐次射出成形性*
実施例1	0.7~1.5	有	◎
実施例2	0.6~0.8	有	◎
実施例3	0.3~0.5	有	○
実施例4	0.3~0.5	有	○
実施例5	0.3~0.5	有	○
比較例1	0.1~0.2	有	×
比較例2	0.2~0.4	無	△
比較例3	0.5~0.7	有	×
比較例4	0.8~1.6	無	○
比較例5	1~2.8	無	○
比較例6	0.3~0.5	無	○
比較例7	—	—	—

* 逐次射出成形性

◎: バリヤー層先端高さが円周方向のばらつきが1.0cm以内で、かつ高さ方向
○: バリヤー層先端高さが円周方向のばらつきが1.5cm以内で、かつ高さ方向
△: バリヤー層先端高さが円周方向のばらつきが2.0cm以内で、かつ高さ方向
×: バリヤー層先端高さが円周方向のばらつきが2.0cm以上で、かつ高さ方向
でのバリヤー層分布が、口部側あるいはゲート側に偏っている

【0065】

【発明の効果】

本発明によれば、共成形に用いられる樹脂組成物において、化学種の異なる2種以上の樹脂を含有すると共に、共成形する樹脂との溶融粘度の比が0.3~3.0の範囲にあることにより、樹脂組成物の溶融粘度の上昇及び安定化を図ることが可能となり、成形性を向上することが可能になった。本発明においては、特に、ポリアミド樹脂と、マレイン酸又はその無水物により変性されたポリエーテル系重合体が反応し、反応物の形で含有する酸素吸収性の樹脂組成物において、その効果が顕著であり、この酸素吸収性樹脂組成物から成る酸素吸収性層を有する多層包装材料では、酸素吸収性層が包装材料中に均一に位置し、優れた酸素バリア性を有している。

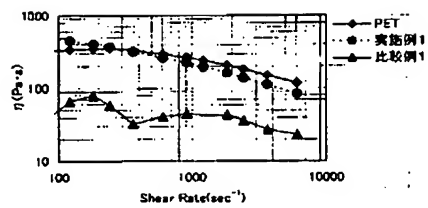
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂組成物及び共成形に用いる他の樹脂の溶融粘度を示す図である。

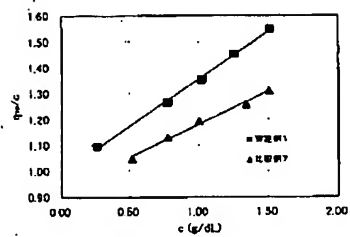
【図2】本発明の樹脂組成物の共成形に用いる他の樹脂との溶融粘度比を示す図である。

【図3】本発明の樹脂組成物のハギンス定数を求めるための図である。

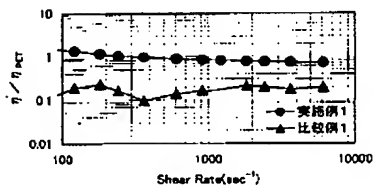
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 K	3/00	C 0 8 K	3/00
C 0 8 K	5/00	C 0 8 K	5/00
// B 2 9 K	29:00	B 2 9 K	29:00
B 2 9 K	67:00	B 2 9 K	67:00
B 2 9 K	77:00	B 2 9 K	77:00
B 2 9 L	9:00	B 2 9 L	9:00

(72)発明者 山田 俊樹

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製 グループ総合研究所内

(72)発明者 北野 善弘

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製 グループ総合研究所内

F ターム(参考) 3E086 AD03 AD04 AD05 AD06 BA04 BA15 BB05 BB90

4F100 AB01B AK01B AK29 AK41A AK41B AK41C AK46B AK69B AL05B AL06B

BA03 BA05 BA10A BA10C CA12B DJ01 EH362 GB15 GB16 JA06B

JD03B JD14B JL01 JL02 YY00B

4F206 AA12 AA19 AA24 AA29 AG03

4J002 AC112 BB201 BB221 CF001 CL001 CL091 DD026 DF036 DG046 DH046

DJ006 EG006 FD206 GF00 GG01 GG02

4J031 AA12 AA15 AA28 AA29 AA49 AA55 AB01 AB02 AC03 AC07

AD01 AF10 AF11